

008412455 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1990-299456/199040

XRAM Acc No: C90-129327

XRPX Acc No: N90-230323

Multilayered organic electroluminescent device - has metal electrodes and several organic layers where conductivity electrons are injected and recombined

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE )

Inventor: EGUSA S; GEMMA N

Number of Countries: 005 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 390551	A	19901003	EP 90303351	A	19900329	199040 B
JP 2261889	A	19901024	JP 8983568	A	19890331	199049
<del>JP 3115486</del>	A	19910516	JP 89254960	A	19890929	199126
JP 3230583	A	19911014	JP 9025100	A	19900206	199147
JP 3230584	A	19911014	JP 9025101	A	19900206	199147
US 5294810	A	19940315	US 90501251	A	19900329	199411
			US 92921379	A	19920730	
EP 390551	B1	19960710	EP 90303351	A	19900329	199632
DE 69027697	E	19960814	DE 627697	A	19900329	199638
			EP 90303351	A	19900329	

Priority Applications (No Type Date): JP 9025101 A 19900206; JP 8983568 A 19890331; JP 89254960 A 19890929; JP 9025100 A 19900206

Cited Patents: 4. Jnl. Ref; A3... 9128; EP 120673; NoSR. Pub

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
US 5294810	A	39	H01L-029/28	Cont of application US 90501251	
EP 390551	B1 E	53	H05B-033/12		

Designated States (Regional): DE FR GB

DE 69027697 E H05B-033/12 Based on patent EP 390551

Abstract (Basic): EP 390551 A

Electroluminescent device has a body with organic films (4, 5, 6) having light emitting layer sandwiched between two electrodes (2, 3). The work function of the metal electrode, conduction and valance-bands and Fermi levels of each organic film are chosen so that electrons and holes are easily injected into the organic layers.

When the device is biased above predetermined threshold, electrons and holes accumulated at the junction between the organic layers recombine causing light to be emitted.

ADVANTAGE - Increased luminous efficiency and working life. (49pp Dwg. No. 1/35)

Title Terms: MULTILAYER; ORGANIC; ELECTROLUMINESCENT; DEVICE; METAL;

ELECTRODE; ORGANIC; LAYER; CONDUCTING; ELECTRON; INJECTION; RECOMBINATION

Derwent Class: A85; L03; U12; U14

International Patent Class (Main): H01L-029/28; H05B-033/12

International Patent Class (Additional): H01L-033/00; H01L-051/20;  
H05B-029/28; H05B-033/14

File Segment: CPI; EPI

② 公開特許公報(A) 平3-115486

⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>

C 09 K 11/06  
H 01 L 33/00  
H 05 B 33/14

識別記号

Z  
A

庁内整理番号

7043-4H  
8934-5F  
6649-3K

③ 公開 平成3年(1991)5月16日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

④ 発明の名称 有機電界発光素子

⑥ 特 願 平1-254960

⑦ 出 願 平1(1989)9月29日

⑧ 発 明 者 江 草 俊 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合  
研究所内

⑨ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑩ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

有機電界発光素子

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一方が透明な2枚の電極間に、有機色素からなり、少なくともいずれか一方が発光性である正孔移動層と電子移動層とを積層した有機薄膜を有する有機電界発光素子において、前記発光性の有機色素として、バンドギャップが3 eV以上である有機色素を非共役性結合を介して2個以上結合した多量体を用いたことを特徴とする有機電界発光素子。

(2) 非共役性結合が、炭素-炭素単結合、炭化水素残基、エステル結合、カルボニル残基、アミド結合、又はエーテル結合であることを特徴とする請求項(1)記載の有機電界発光素子。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は表示素子、照明素子などとして用い

られる有機電界発光素子に関する。

(従来の技術)

近年、携帯用TV、コンピュータの需要の増加に伴い、フラットパネルディスプレイを中心とした薄型筐体の表示素子の開発が急速に進められている。現在、その主流は液晶表示素子であるが、液晶表示素子は大画面化しにくく、視角によってはみづらいなどの欠点がある。

このため、色の鮮やかさ、動画表示の容易さ、暗い場所でも表示可能であるなど、優れた表示性能が期待できる発光型表示素子の開発が要望されている。このような発光型表示素子としては、プラズマディスプレイ、無機系エレクトロルミネッセンス素子、蛍光表示管、発光ダイオードなどが研究されている。これらの素子でフルカラーディスプレイを実現するには、高輝度のRGB発光が要求される。しかし、現状ではいずれの素子も青色を発光させることが困難であり、フルカラーディスプレイは実現されていない。

ところで、有機色素分子のなかにはそのフォト

ルミネッセンスにおいて青色領域（波長450 nm近傍）に蛍光やリン光を発するものが多い。このことから、2枚の電極の間に有機色素薄膜からなる発光層を設けた構造の有機電界発光素子は、フルカラーの表示素子などを実現できる可能性が高く、大きい期待が寄せられている。しかし、有機電界発光素子では、肉眼で認識できないほど輝度の低いことが問題となっていた。

そこで、有機電界発光素子の輝度を向上するために、有機色素を混合した有機色素薄膜又は有機色素薄膜の多層積層構造を素子の基本構造とし、発光性色素に対する電子供与性色素と電子受容性色素とを様々な形態で組合わせた構造の有機電界発光素子が提案されている（特開昭61-43884号、特開昭61-44974号、特開昭61-44978号、特開昭61-44981号、特開昭61-44988号など）。

また、プラス極と発光層との間に正孔移動層を設けた構造の有機電界発光素子では、低電圧の直流電源で高輝度の発光が得られることが報告されている（Appl. Phys. Lett., 51, 918 (1987)、特開昭

63-49450号、特開昭63-284892号、特開昭63-295893号）。

また、九州大学の斎藤省吾らは、プラス極と発光層との間に正孔移動層を設けるとともに、マイナス極と発光層との間に電子移動層を設けた構造の有機電界発光素子では、更に輝度が向上することを報告している（J. J. Appl. Phys., 25, L775 (1986)、同、27, L269 (1988)）。そして、発光層を構成する色素として、例えばアントラセン（B）、コロネン（G）、ペリレン（R）の3種を用いることにより、RGB発光を得ることができると報告している。

以上のように、有機電界発光素子においては、①発光効率が良好である、②発光輝度が高い、③青色の短波長発光が得られる、④低電圧で駆動する、⑤歩留まりが高い、という5つの条件を満たすことが要求されている。①、②に対しては、正孔移動層と電子移動層に用いられる電子供与性色素と電子受容性色素の電子的性質を最適な条件に制御することが重要である。③に対しては、色素

のバンドギャップを広くとることが重要である。ここで、青色発光（ $\lambda = 450\text{nm}$ ）に相当するエネルギーは約 2.7 eV である。発光位置は吸収位置より長波長側にストークスシフトするから、色素の吸収位置すなわちバンドギャップは3 eV 以上にとることが望ましい。④に対しては、有機薄膜層に高電界を印加するために、各有機薄膜層の膜厚を薄くすることが重要である。

しかし、有機薄膜層の膜厚を薄くしつつ、⑤の歩留まりを高めるという条件を満たすことは、現状では非常に困難である。これは以下のような理由による。有機電界発光素子は、透明基板上に形成された透明電極（例えばITO）上に、キャリア注入層や発光層を順次真空蒸着し、最後に上部金属電極を真空蒸着することにより製造される。ここで、キャリア注入層や発光層の膜厚は通常 100～10000 Å の範囲である。また、上部金属電極を真空蒸着する際には、真空度  $10^{-3} \sim 10^{-6}$  Torr で、抵抗加熱又は電子線加熱により温度約 200～300 °C という条件が用いられる。この結果、キャ

リア注入層や発光層は、蒸着源からの放射熱や飛来する金属原子ビームが伝達する熱の影響を受ける。このうち最も大きい影響は、色素が低分子量である場合に、その蒸気圧が高いために、前述した熱の影響により色素が再昇華して欠陥が生じることである。更に、熱によって薄膜が融解して膜構造が乱れたり、欠陥が生じ、上部電極と下部透明電極との間に短絡パスが生じ、有機薄膜層に所定の電界を印加することが不可能になるという問題も頻発するというしていた。

実際、青色発光するアントラセンなどの低分子量の発光性色素を用いた場合、素子の歩留まりが非常に低いという問題があった。また、分子量の高いフクロシアニンを用いれば比較的高い歩留りが期待できるが、フクロシアニンは非発光性であるため、この素子では正孔移動層にフクロシアニンを用い、電子移動層に発光性の電子受容性色素を用いなければならない。ところが、発光性の電子受容性色素で、バンドギャップが広く青色発光に適したものは非常に少ないという欠点がある。

## (発明が解決しようとする課題)

以上のように、従来の有機電界発光素子では、上部電極形成時に有機薄膜層がダメージを受け、発光輝度の低下や短絡を生じるため、歩留りが低いという問題があった。

本発明はこの問題を解決し、上部電極形成プロセスに耐える有機薄膜層を有し、特性が良好で歩留りの高い有機電界発光素子を提供することを目的とする。

## 〔発明の構成〕

## (課題を解決するための手段と作用)

本発明の有機電界発光素子は、少なくとも一方が透明な2枚の電極間に、有機色素からなり、少なくともいずれか一方が発光性である正孔移動層と電子移動層とを積層した有機薄膜を有する有機電界発光素子において、前記発光性の有機色素として、バンドギャップが3 eV以上である有機色素を非共役性結合を介して2個以上結合した多量体を用いたことを特徴とするものである。

本発明において用いられる発光性の有機色素は、

このような分子量の大きい色素分子としては種々のものが挙げられるが、前述した①～⑤の条件を全て満たすためには、その分子構造も考慮する必要がある。例えば、分子量の大きい色素分子として、 $\pi$ 電子共役系が広がった縮合多環芳香族分子の誘導体が挙げられる。これらの色素は発光性であり、一般に電子供与性であるため、正孔移動層として用いられている。縮合多環芳香族分子の誘導体を電子移動層として用いるためには、芳香族骨格にキノイド構造に誘導したり、更にニトロ基、シアノ基、ハロゲン基などを導入して電子受容性を付与することが行われている。また、分子量の大きい色素分子として、ポルフィリン金属錯体やフタロシアニン金属錯体も公知である。

しかし、大形の縮合多環芳香族分子を基本骨格とする色素分子、又はポルフィリン金属錯体やフタロシアニン金属錯体を基本骨格とする色素分子は、バンドギャップが狭くなり、青色発光させることが困難であるという欠点がある。また、その色素分子を合成することも困難であり、色素の電

バンドギャップが3 eV以上である有機色素を非共役性結合を介して2個以上結合した多量体であるので、蒸気圧が高く、上部電極を形成するための真空蒸着プロセスにおいても、再昇華を防止することができる。

本発明において、発光性の有機色素の分子量は400以上であることが望ましい。これは、上部電極形成時の真空度 $10^{-3} \sim 10^{-6}$  Torr、温度200～300℃という一般的な条件下で、分子量の異なる種々の縮合多環芳香族色素の蒸気圧を測定することにより得られた知見に基づいている。この場合、同一分子量でもベンゼン環の結合の仕方によって若干蒸気圧が異なるが、分子量Mと蒸気圧Pとの関係は概ね下記式

$$\log P = -B \cdot M / T + C$$

(ここで、Tは温度、B、Cは定数) という関係を満たしている。

そして、実験的な結果から、200～300℃において蒸気圧が $10^{-3} \sim 10^{-6}$  Torrとなるのは、分子量が400以上の色素であることが判明した。

子受容性又は電子供与性を制御することが困難となる。

これに対して、本発明では大きい分子量をもつという条件を満たしながら、バンドギャップが狭まることのない構造を有する発光性の有機色素として、バンドギャップが3 eV以上である有機色素を非共役性結合を介して2個以上結合した多量体を用いている。単量体としてのバンドギャップが3 eV以上である有機色素は、分子量100～400のものでよい。この有機色素は、バンドギャップが3 eV以上であり青色の短波長発光を示すものであるが、このほか発光効率がよく、発光輝度の高いことが望ましい。

これらの有機色素を結合する非共役性結合としては、炭素-炭素単結合、炭化水素残基、エステル結合、カルボニル残基、アミド結合、エーテル結合などが挙げられる。また、これらの有機色素を直鎖重合体にペンダント状に結合してもよい。この場合、非共役性結合は直鎖を構成する繰り返し単位となる。

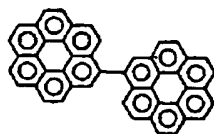
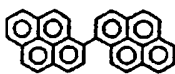
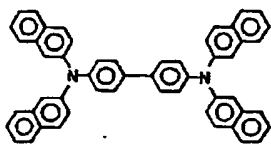
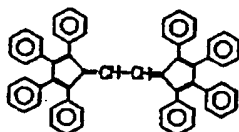
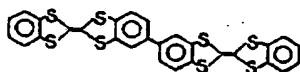
以上のように、バンドギャップが3 eV以上である有機色素を非共役性結合を介して2個以上結合した多量体からなる発光性の有機色素の例を第1表～第3表に示す。第1表は非共役性結合が炭素-炭素単結合又は炭化水素残基(=C<sub>H</sub>-C<sub>H</sub>-)である発光性の有機色素の例を示すものである。(a)はドナー、(b)はアクセプタである。第2表は発光性の有機色素を構成する(a)単量体となるドナー、(b)単量体となるアクセプタ、(c)非共役性結合としてのエステル結合、カルボニル残基、アミド結合、エーテル結合などの組み合わせの例を示すものである。ここで、Rはドナー又はアクセプタを示す。第3表は単量体となる直鎖重合体にドナー又はアクセプタRがペンダント状に結合した発光性の有機色素の例を示すものである。

本発明に係る発光性の有機色素は、前記のような有機色素を非共役性結合を介して2個以上結合することにより多量体化しているので、元の有機色素と比較して、その電子的性質、例えば電子受

容性、電子供与性、バンドギャップの広さなどに大きな影響が表れることなく、良好な特性を示す。しかも、大きな分子量を有するので、上部金属電極を形成するための真空蒸着プロセスでもダメージを受けにくく、有機電界発光素子の歩留りが向上する。

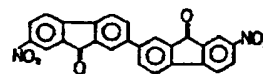
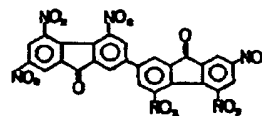
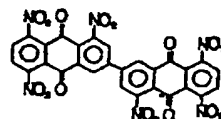
第 1 表 (その1)

(a) ドナー

C<sub>22</sub>H<sub>12</sub>  
ピコロネニルC<sub>22</sub>H<sub>12</sub>  
ピレニルテトラフェニル  
ベンゼンビス(テトラフェニル  
シクロペンタジエニリデン)エタン  
C<sub>48</sub>H<sub>32</sub>C<sub>38</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>  
ビスペンゾテトラチアフルバレン

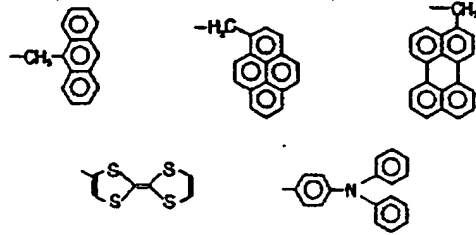
第 1 表 (その2)

(b) アクセプタ

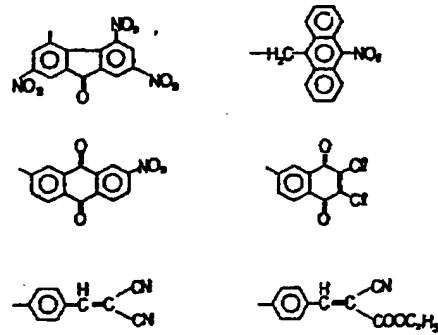
C<sub>38</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
ジニトロビフルオレノニルC<sub>38</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
ヘキサニトロビフルオレノニルC<sub>38</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

第 2 表 (その1)

(a) ドナー

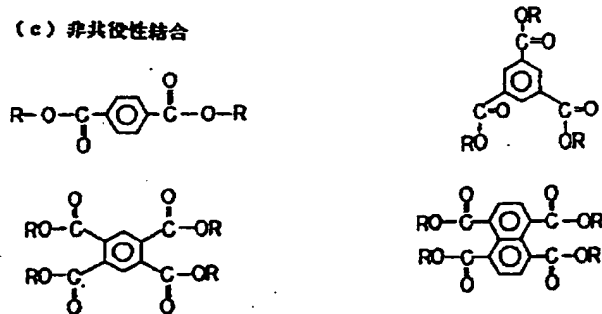


(b) アクセプタ

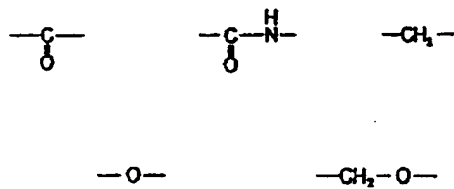


第 2 表 (その2)

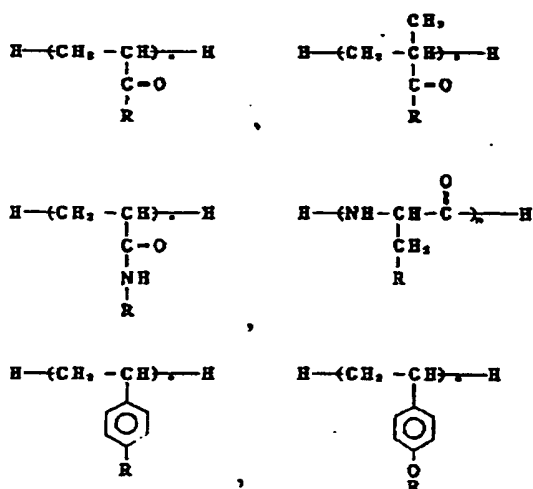
(c) 非共役性結合



$\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—O—}$  の代わりに以下の非共役性結合が導入されたものでもよい。



## 図 3 表



n = 3 ~ 10

500、250Åとして素子を作製して直流電圧を印加したところ、膜厚が500Åまでは素子に短絡が生じなかった。

そして、10Vの直流電圧を印加したとき、5mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、最大輝度5000cd/m<sup>2</sup>の青色発光が得られた。

## 比較例 1

正孔移動層として分子量が400以下である発光性のビレンを用い、電子移動層としてジニトロフルオレノンを用いて第1図の有機電界発光素子を作製した。実施例1と同様に、正孔移動層及び電子移動層の膜厚を薄くしていった場合、2000Åでも素子に短絡が生じ、5000Åの膜厚が必要であった。

そして、100Vの直流電圧を印加しても、1mA/cm<sup>2</sup>の電流しか流れず、最大輝度も500cd/m<sup>2</sup>と低かった。

## 実施例 2

正孔移動層として発光性のビス(アントリルメチロキシ)テレフタル酸エステルを用い、電子移

## (実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

第1図に本発明に係る有機電界発光素子の構成図を示す。第1図において、ガラス基板1上にはITO電極2、正孔移動層3、電子移動層4、及びA層電極5が順次形成されている。また、ITO電極2とA層電極5との間には直流電源6が接続される。

ITO電極2はスパッタ法により形成された。正孔移動層3、電子移動層4は、有機化合物を真空昇華することにより形成された。A層電極5は真空蒸着法により形成された。この際、抵抗加熱方式により加熱し、真空度は10<sup>-6</sup>Torrとした。

## 実施例 1

正孔移動層として発光性のビビレニルを用い、電子移動層としてジニトロビフルオレノニルを用いて第1図の有機電界発光素子を作製した。ビビレニルの吸収端は400nm付近にあり、バンドギャップ3eV以上を満たしている。正孔移動層及び電子移動層の膜厚をそれぞれ5000、2000、1000、

500、250Åとして素子を作製して直流電圧を印加したところ、膜厚が500Åまでは素子に短絡が生じなかった。

そして、10Vの直流電圧を印加したとき、5mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、最大輝度5000cd/m<sup>2</sup>の青色発光が得られた。

## 比較例 2

正孔移動層として分子量が400以下である発光性のアントラセンを用い、電子移動層としてジニトロアントラセンを用いて第1図の有機電界発光素子を作製した。実施例1と同様に、正孔移動層及び電子移動層の膜厚を薄くしていった場合、2000Åでも素子に短絡が生じ、5000Åの膜厚が必要であった。

そして、100Vの直流電圧を印加しても、1mA/cm<sup>2</sup>の電流しか流れず、最大輝度も500cd



／ $\text{m}^2$ と低かった。

### 実施例3

正孔移動層として発光性のテトラフェニルビレンを用い、電子移動層としてテトラニトロフェニルアントラキノンを用いて第1図の有機電界発光素子を作製した。正孔移動層及び電子移動層の膜厚をそれぞれ5000、2000、1000、500、250Åとして素子を作製して直流電圧を印加したところ、膜厚が500Åまでは素子に短絡が生じなかった。そして、10Vの直流電圧を印加したとき、5mA／ $\text{cm}^2$ の電流が流れ、最大輝度5000cd／ $\text{m}^2$ の青色発光が得られた。

### 比較例3

正孔移動層として分子量が400以下である発光性のビレンを用い、電子移動層としてニトロアントラキノンを用いて第1図の有機電界発光素子を作製した。実施例1と同様に、正孔移動層及び電子移動層の膜厚を薄くしていった場合、2000Åでも素子に短絡が生じ、5000Åの膜厚が必要であった。

そして、100Vの直流電圧を印加しても、1mA／ $\text{cm}^2$ の電流しか流れず、最大輝度も500cd／ $\text{m}^2$ と低かった。

### 〔発明の効果〕

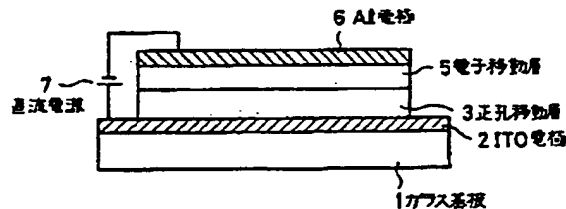
以上詳述したように本発明の有機電界発光素子は、分子量の大きい有機色素を用いているため、上部金属電極を形成するための真空蒸着プロセスでもダメージを受けにくく、有機薄膜層の厚みを薄くしてより低電圧で駆動させても高輝度を得ることができ、しかも歩留りも著しく向上する。

### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における有機電界発光素子の構成図である。

1—ガラス基板、2—ITO電極、3—正孔移動層、4—電子移動層、5—Al電極、6—直流電源。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



第1図

